

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG



(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Oktober 2003 (23.10.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/087020 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07B 39/00,
C07F 5/02, 9/53, C07C 29/143 Utting (DE). MILLER, Alexej [DE/DE]; Prinzenstrasse
35, 47058 Duisburg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/02741 (74) Gemeinsamer Vertreter: MERCK PATENT GMBH;
Frankfurter Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. März 2003 (17.03.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SI, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
102 16 996.9 16. April 2002 (16.04.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; Frankfurter
Strasse 250, 64293 Darmstadt (DE).
(72) Erfinder; und
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): IGNATYEV, Nikolai
[UA/DE]; Prinzenstrasse 104, 47058 Duisburg (DE).
WELZ-BIERMANN, Urs [DE/DE]; Rebenstrasse 103,
64646 Heppenheim (DE). SCHMIDT, Michael [DE/DE];
Weinbergstrasse 41, 64342 Sechheim-Jugenheim (DE).
WEIDEN, Michael [DE/DE]; Langgaesserweg 48, 64285
Darmstadt (DE). HEIDER, Udo [DE/GB]; 4 Wintwerth
Grange, Winchester SO22 4HZ (GB). WILLNER, Helge
[DE/DE]; Foehrenkamp 3, 45481 Muelheim/Ruhr (DE).
SARTORI, Peter [DE/DE]; Zur Ludwigshöhe 28, 86919

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
curasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/087020 A1

(54) Title: METHOD FOR PERFLUOROALKYLATION BY MEANS OF TRIS(PERFLUOROALKYL)PHOSPHINE OXIDES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR PERFLUORALKYLIERUNG MITTELS TRIS(PERFLUORALKYL)PHOSPHINOXYDEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for perfluoroalkylation by means of tris(perfluoroalkyl)phosphine oxides.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Perfluoralkylierung mittels Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden.

10/51156

Rec'd PCT/PTO 14 OCT 2004

PCT/EP03/02741

WO 03/087020

Verfahren zur Perfluoralkylierung mittels
Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Perfluoralkylierung
mittels Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden.

Die Perfluoralkylierung stellt ein wichtiges Verfahren zur Herstellung von
Fluor-haltigen Verbindungen, insbesondere Organofluorverbindungen dar.

- 10 Als Perfluoralkylierungsreagenzien werden üblicherweise
Perfluoralkylhalogenide, insbesondere Perfluoralkyliodide eingesetzt, die
als Quelle von Perfluoralkylgruppen fungieren ("Organofluorine
Chemistry. Principles and Commercial Applications." Edited by R.E.
Banks, Plenum Press, New York 1994; G.G. Furin, "Some new aspects in
15 the application of perfluoralkyl halides in the synthesis of fluorine-
containing organic compounds" (Review), Russ.Chem.Rev. (English
Translation), 69, Nr. 6 (2000), Seiten 491-522; N.O. Brace, "Syntheses
with perfluoralkyl iodides. A review, Part III.", J. of Fluorine Chem., 108
(2001), Seiten 147-175; N.O. Brace, "Syntheses with perfluoralkyliodides.
20 Part II.", J. of Fluorine Chem. 96 (1999), Seiten 101-127; N.O. Brace,
"Syntheses with perfluoralkyl radicals from perfluoralkyl iodides. A rapid
survey of synthetic possibilities with emphasis on practical applications.
Part one: alkenes, alkynes and allylic compounds", J. of Fluorine Chem.,
96 (1999), Seiten 1-25; V.N. Boiko, "Ion-radical perfluoralkylation. Part II.",
25 J. of Fluorine Chem., 69 (1994), Seiten 207-212).

- Darüber hinaus werden Perfluoralkylhalogenide zur Herstellung von
Perfluoralkyl-, insbesondere Trifluormethyl-Gruppen enthaltenden
Organometallverbindungen eingesetzt, die ihrerseits zur Einführung von
30 Perfluoralkylgruppen in organische Moleküle eingesetzt werden können

(D.J. Burton, "Fluorinated organometallics: perfluoralkyl and functionalised perfluoralkyl organometallic reagents in organic synthesis", Tetrahedron, 48, Nr. 2 (1992), Seiten 189-275).

5 Des weiteren wurde das Reagenz TMSCF_3 zur nucleophilen Trifluormethylierung entwickelt (G.K. Surya Prakash, "Nucleophilic trifluormethylation tamed", J. of Fluorine Chem., 112 (2001), Seiten 123-131). Durch die Reaktion von langkettigen Perfluoralkyliodiden mit Tetrakis(dimethylamino)ethylen in Gegenwart von Chlortrimethylsilan
10 wurde dieses Verfahren der nucleophilen Perfluoralkylierung auf weitere organische und anorganische Substrate ausgedehnt (V.A. Petrov, Tetrahedron Letters, 42 (2001), Seiten 3267-3269).

15 Die vorstehend angegebenen Verfahren zu Perfluoralkylierung haben jedoch den Nachteil, daß die entsprechenden Perfluoralkylhalogenide entweder sehr teuer sind, oder deren Nutzung, wie beispielsweise im Falle der Verbindung CF_3Br , nach dem Montreal Protokoll nur sehr eingeschränkt gestattet ist.

20 Diese Nachteile führten zu der Entwicklung neuer Perfluoralkylierungsreagenzien, wie sie in J.R. Desmurs et al., 12th European Symposium on Fluorine Chemistry, Berlin, Germany, 1998, Abstracts A23 and A24 beschrieben sind. Die Herstellung dieser Reagenzien gelingt allerdings nur unter Verwendung von CF_3H , einer hochflüchtigen und schwer handhabbaren Verbindung. Ferner wurden
25 weitere stabile Perfluoralkylierungsreagenzien zur nucleophilen Trifluormethylierung entwickelt, wobei zur Synthese dieser Reagenzien vom Methylhemiketal des Fluorals ausgegangen wird, welches zuvor in einem relativ aufwendigen Prozeß hergestellt werden muß. Außerdem ist
30 die Anwendung dieser Reagenzien auf die Trifluormethylierung

beschränkt (G.Blond et al., Tetrahedron Letters, 42 (2001), Seiten 2437-2475; T. Billard et al., Eur. J. Org. Chem., 2001, Seiten 1467-1471; T. Billard et al. Tetrahedron Letters, 41 (2000), Seiten 8777-8780; G. Blond et al., J. Org. Chem., 66, Nr. 14 (2001), Seiten 4826-4830).

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung wenigstens eines Tris(perfluoralkyl)phosphinoxids, zur Perfluoralkylierung von chemischen Substraten.

10

Perfluoralkylphosphinoxide sind bekannt. Sie können durch Umsetzung von Difluortris(perfluoralkyl)phosphoranen mit Hexamethyldisiloxan $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ hergestellt werden, wie in V.Ya. Semenii et al., Zh. Obshch.Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720 beschrieben.

15

Die Herstellung der Fluor(perfluoralkyl)phosphorane kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch elektrochemische Fluorierung geeigneter Ausgangsverbindungen hergestellt, wie in V.Ya. Semenii et al., Zh. Obshch.Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720; N. Igantiev et al, J. of Fluorine Chem., 103 (2000), Seiten 57-61 sowie der

20

WO 00/21969 beschrieben. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

25

Die als Ausgangsverbindungen eingesetzten Fluor(perfluoralkyl)phosphorane können durch elektrochemische Fluorierung kostengünstig hergestellt werden.

30

Zur Perfluoralkylierung von chemischen Substraten mit Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden ist es erforderlich, das Perfluoralkylphosphinoxid vor oder während der Umsetzung mit dem zu

perfluoralkylierende Substrat mit wenigstens einer Base zu behandeln.
Bevorzugt erfolgt die Perfluoralkylierung des chemischen Substrates mit
wenigstens einem Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid in Gegenwart
wenigstens einer Base.

5

Bevorzugt kommen hierfür starke Basen, wie beispielsweise Kalium tert-
Butylat, n-Butyllithium, Metallamide und/oder ein Grignard-Reagenz in
Betracht.

10

Vorzugsweise wird die Perfluoralkylierung in einem geeigneten, ggf. nach
üblichen Verfahren getrocknetem Reaktionsmedium, wie beispielsweise
cyclischen oder aliphatischen Ether, insbesondere Tetrahydrofuran oder
Diethylether, durchgeführt.

15

Als chemische Substrate kommen bevorzugt organische Verbindungen,
insbesondere dreifach koordinierte Organoborverbindungen sowie
Carbonyl-Gruppen aufweisende organische Verbindungen in Betracht.

20

Als Organoborverbindungen kommen bevorzugt Tris-(C₁₋₃)-Alkylborate,
besonders bevorzugt Trimethylborat zum Einsatz.

Bevorzugte Carbonylgruppen-aufweisende Verbindungen sind ggf.
substituierte Diarylketonverbindungen, insbesondere Benzophenon.

25

Vorzugsweise kann die Perfluralkylierung chemischer Substrate mit
Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden unter wasserfreier Atmosphäre, wie z.B.
trockener Luft, oder Inertgasatmosphäre, wie z.B. Argon oder Stickstoff,
durchgeführt werden.

30

Die Verwendung von Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden als Perfluoralkylierungsreagenzien ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil diese Verbindungen, im Gegensatz zu vielen anderen Perfluoralkylierungsreagenzien, stabile Verbindungen darstellen, was ihre einfache, sichere Handhabung ermöglicht.

Die NMR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker Avance 300 NMR Spektrometers mit folgenden Frequenzen aufgenommen:

10 300,1 MHz für ¹H
15 282,4 MHz für ¹⁹F und
 96,3 MHz für ¹¹B.

Die Massenspektren wurden mit einem Gerät vom Typ AMD 604 gemessen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Beispiele dienen lediglich der Erläuterung der Erfindung und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein.

20

Beispiele

Beispiel 1:

25 Herstellung von Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid

In einem FEP(Fluorethylenpolymer)-Kolben werden 101,36 g (237,9 mmol) Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran und 38,63 g (237,9 mmol) Hexamethyldisiloxan unter heftigem Rühren für 1 Stunde bei einer Badtemperatur von 30 °C am Rückfluß erhitzt, bis die Gasbildung von

(CH₃)₃SiF zurückgeht. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 2 Stunden auf 110-120°C (Badtemperatur) erhitzt und unter Normaldruck destilliert. Es werden 86,5 g Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, einer klaren und farblosen Flüssigkeit, mit einem Siedepunkt von 101°C erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 90,0 %, bezogen auf das eingesetzte Difluortris(pentafluorethyl)phosphoran.

5

Das so erhaltene Produkt wird mittels ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektroskopie charakterisiert:

10

¹⁹F NMR Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel CDCl₃, interne Referenz CCl₃F)

-79,3 t (CF₃); -117,3 dq (CF₂); J²_{P,F} = 84,5 Hz; J³_{F,F} = 2,5 Hz

15

³¹P NMR Spektrum; δ, ppm:

(Lösungsmittel CDCl₃, Referenz 85 Gew.-%ige H₃PO₄)

20,2 sep, J²_{P,F} = 84,5 Hz

20

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von V.Ya. Seminii et al., Zh. Obshch. Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720 bekannten Werten.

Beispiel 2:

25

Herstellung von Tris(n-nonafluorbutyl)phosphinoxid

30

In einem FEP-Kolben werden 30,6 g (42,15 mmol) Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran und 7,0 g (43,11 mmol) Hexamethyldisiloxan unter heftigem Rühren für 5 Stunden bei einer Badtemperatur von ca. 150-160 °C unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasbildung von (CH₃)₃SiF aufhört.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch unter verminderter Druck (1,6 kPa) destilliert und die Fraktion mit einem Siedepunkt von 87-88 °C aufgefangen. Es werden 26,1 g der klaren, farblosen Flüssigkeit von Tris(n-nonafluorbutyl)phosphinoxid erhalten. Die Ausbeute beträgt 87,9 %, bezogen auf die eingesetzte Menge an Difluortris(n-nonafluorbutyl)phosphoran.

Das so erhaltene Produkt wird mittels ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert:

10

^{19}F NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , interne Referenz ppm CCl_3F)

-81,2 t (CF_3); -112,5 dm (CF_2); -119,0 m (CF_2); -126,3 dm (CF_2); $J^4_{\text{F},\text{F}} = 9,5 \text{ Hz}$; $J^2_{\text{P},\text{F}} = 86,8 \text{ Hz}$

15

^{31}P NMR Spektrum; δ , ppm:

(Lösungsmittel CDCl_3 , Referenz 85 Gew.-%ige H_3PO_4)

24,20 sept.; $J^2_{\text{P},\text{F}} = 87,1 \text{ Hz}$

20

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen entsprechen den aus der Veröffentlichung von V.Ya. Seminii et al., Zh. Obshch. Khim., 55, Nr. 12 (1985), Seiten 2716-2720 bekannten Werten.

25

Beispiel 3:
Herstellung von 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol

30

a) 1,87 g (4,63 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid werden langsam bei -60°C zu einer Lösung aus 6 mmol Butyllithium (3 cm³ einer 2 M Lösung in Cyclohexan) in 30 cm³ trockenem Tetrahydrofuran zugegeben,

wobei die Temperatur unter -55°C gehalten werden soll. Die Lösung wird bei dieser Temperatur ca. 1 Stunde gerührt, bis das Phosphinoxid vollständig gelöst ist. Anschließend wird eine Lösung aus 0,98 g (5,38 mmol) Benzophenon in 5 cm³ trockenem Tetrahydrofuran zugegeben und die Mischung innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung mit 20 cm³ einer 0,1 N HCl behandelt und mit Diethylether (2 x 50 cm³) extrahiert. Das Extrakt wird mit Wasser gewaschen (3 x 20 cm³) und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Der Ether wird abdestilliert und das gewünschte Produkt aus Hexan auskristallisiert. Es werden 0,42 g 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol, einem weißen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 82 – 83 °C, erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 30,0 %, bezogen auf das eingesetzte Phosphinoxid.

Das so erhaltene Produkt wird mittels ¹⁹F-, und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert:

¹⁹F NMR Spektrum; δ, ppm:
(Lösungsmittel CDCl₃, interne Referenz CCl₃F)

-77,6 s (CF₃); -116,9 m (CF₂)

¹H-NMR Spektrum; δ, ppm:
(Lösungsmittel CDCl₃, Referenz TMS)
7,53-7,67 m (2H), 7,30-7,47 m (3H), 2,85 br.s (OH)

25

Die Werte der gefundenen chemischen Verschiebungen und des Schmelzpunktes entsprechen den aus der Veröffentlichung von L.S. Chen et al., J. of Fluorine Chem., 20 (1982), Seiten 341-348 bekannten Werten.

30

b) Zu einer Lösung aus 1,98 g (12,27 mmol) Hexamethyldisilazan in 30 cm³ trockenem Tetrahydrofuran werden 7 cm³ einer 2 M Lösung Butyllithium in Cyclohexan gegeben und ca. 1 Stunde erhitzt, bis die
5 Gasbildung von Butan beendet ist. Zu der daraus resultierenden Lösung des Lithiumbis(trimethylsilyl)amid werden 1,80 g (9,88 mmol) Benzophenon gegeben und auf -60°C gekühlt. 3,91 g (9,68 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid werden zugegeben, wobei die Temperatur unter -55°C gehalten werden soll. Anschließend wird die
10 Mischung innerhalb 2 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung mit 20 cm³ einer 0,1 N HCl behandelt und mit Diethylether (2 x 50 cm³) extrahiert. Das Extrakt wird mit Wasser gewaschen (3 x 20 cm³) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und das gewünschte Produkt aus Hexan
15 auskristallisiert. Es werden 0,70 g 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol, einem weißen Feststoff, erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 23,9 %, bezogen auf das eingesetzte Phosphinoxid.

20 Schmelzpunkt und NMR-Daten entsprechen den in Beispiel 3 a)
angegebenen Werten.

c) Zu 5,6 mmol Phenylmagnesiumbromid in 40 cm³ trockenem Tetrahydrofuran werden bei -60°C 2,00 g (4,95 mmol)
25 Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid gegeben, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung unter -55°C gehalten werden soll. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -45°C gerührt und 0,96 g (5,27 mmol) Benzophenon in 5 cm³ trockenem Tetrahydrofuran zugegeben.
Reaktionsmischung wird die Mischung innerhalb 2 Stunden auf
30 Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung mit 20 cm³ einer 0,1 N

HCl behandelt und mit Diethylether ($2 \times 50 \text{ cm}^3$) extrahiert. Das Extrakt wird mit Wasser gewaschen ($3 \times 20 \text{ cm}^3$) und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Der Ether wird abdestilliert und das gewünschte Produkt aus Hexan auskristallisiert. Es werden 0,55 g 2,2,3,3,3-Pentafluor-1,1-diphenylpropan-1-ol, einem weißen Feststoff, erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 36,8 %, bezogen auf das eingesetzte Phosphinoxid.

Schmelzpunkt und NMR-Daten entsprechen den in Beispiel 3 a) angegebenen Werten.

Beispiel 4:

Kaliumpentafluorethyltrifluorborat ($\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3\text{K}$)

Zu dem Gemisch aus 0.32 (5.52 mmol) sprühgetrocknetem Kaliumfluorid und 1.72 g (16.55 mmol) Trimehtylborat ($\text{CH}_3\text{O})_3\text{B}$ in 3 cm^3 trockenem 1,2-Dimethoxyethan werden bei -40°C 2,45 g (6.07 mmol) Tris(pentafluorethyl)-phosphinoxid gegeben, wobei die Temperatur der Reaktionsmischung unter -30°C gehalten werden soll. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei -30°C gerührt und zur Raumtemperatur gebracht. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der so erhaltene Rückstand in 10 cm^3 Diethylether gelöst. Die Lösung wurde mit einem Eisbad gekühlt und 1,2 g wasserfreie Fluorwasserstoff (HF) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel wurde im Vakuum einer Ölpumpe abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Chloroform (3 Mahl x 5 cm^3) gewaschen und in 10 cm^3 Wasser gelöst. Wässrige Phase wurde mit Diethyleter (5 Mahl x 10 cm^3) extrahiert und die wässrige Lösung wurde abgetrennt. Das Wasser wurde bei einem Druck 7 Pa abdestilliert und der

- 11 -

Rückstand eine Stunde bei 40 ° C in diesem Vakuum getrocknet. Es wurden 0,67 g Kaliumpentafluorethyltrifluorborat (C_2F_5) BF_3 K in Form eines weißen Feststoffes erhalten. Die Ausbeute betrug 53.6 %, bezogen auf das eingesetzte Kaliumfluorid.

5 Das so erhaltene Produkt wurde mittels ^{11}B und ^{19}F -NMR Spektroskopie charakterisiert.

^{11}B NMR spectrum; δ , ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D₃; externe Referenz BF_3 O(C_2F_5)₂): - 0.2 tq, $^1J_{B,F}$ = 41.0 Hz; $^2J_{B,F}$ = 20.0 Hz.

10 ^{19}F NMR spectrum; δ , ppm (Lösungsmittel: Acetonitril-D₃; interne Referenz CCl_3F): - 83.1 q, (CF_3); - 135.9 q (CF_2); - 152,9 q (BF_3); $^1J_{B,F}$ = 41.1 Hz; $^2J_{B,F}$ = 19.6 Hz; $^4J_{F,F}$ = 5.0 Hz.

Die entsprechenden Signale stimmen mit den unter Patentanmeldung DE
15 102 16 998.5 genannten Signalen überein.

20

25

30

PATENTANSPRÜCHE

5 1. Verfahren zur Perfluoralkylierung, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid mit dem zu perfluoralkylierenden Substrat umgesetzt wird, wobei das Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid vor oder während der Umsetzung mit wenigstens einer Base behandelt wird.

10 2. Verfahren zur Perfluoralkylierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate organische Verbindungen, vorzugsweise dreifach koordinierte Organoborverbindungen und/oder Carbonyl-Gruppen-haltige organische Verbindungen eingesetzt werden.

15 3. Verfahren zur Perfluoralkylierung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß starke Basen, vorzugsweise Kalium tert-Butylat, n-Butyllithium, Metallamide und/oder Grignard-Reagenzien, verwendet werden.

20 4. Verwendung wenigstens eines Tris(perfluoralkyl)phosphinoxids zur Perfluoralkylierung chemischer Substrate.

25

30